

PRODUCTION OF ALUMINATE-BASED FLUORESCENT SUBSTANCE

Publication number: JP10273656

Publication date: 1998-10-13

Inventor: MORIYAMA HIROFUMI; MORIYAMA TOMOFUMI;
KOBAYASHI YUKIE

Applicant: TOKYO KAGAKU KENKYUSHO KK

Classification:

- **international:** C09K11/08; C09K11/64; C09K11/80; C09K11/08;
C09K11/64; C09K11/77; (IPC1-7): C09K11/08;
C09K11/64; C09K11/80

- **europen:**

Application number: JP19970091388 19970327

Priority number(s): JP19970091388 19970327

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10273656

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fluorescent substance capable of being readily ground and exhibiting excellent luminescence properties, by using an α -alumina having primary particle diameters in a specific range and substantially no broken face. **SOLUTION:** In this method for producing a fluorescent substance, (A) an α -alumina having a primary particle diameter of $>=0.3 \mu m$ and $<=30 \mu m$ and no broken face is used as raw material alumina. When raw materials are mixed and baked, the component A is baked without melting the component by flux. The fluorescent substance is preferably a compound obtained by mixing a compound oxide substrate of the formula $aM_1O.bMgO.cAl_2O_3$ (M1 is at least one selected from Ba, Sr and Ca; (a) is 0.5-4.5; (b) is 0-4; (c) is 0.5-20) with an activator comprising europium alone or europium and manganese. Consequently, the fluorescent substance is useful for a fluorescent lamp of triple wavelength.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-273656

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 K 11/08
11/64
11/80

識別記号
C P M
C P M

F I
C 0 9 K 11/08
11/64
11/80

B
C P M
C P M

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平9-91388
(22)出願日 平成9年(1997)3月27日

(71)出願人 591008591
株式会社東京化学研究所
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号
(72)発明者 森山 浩文
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株
式会社東京化学研究所内
(72)発明者 森山 智文
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株
式会社東京化学研究所内
(72)発明者 小林 幸江
神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 株
式会社東京化学研究所内
(74)代理人 弁理士 佐藤 正年 (外1名)

(54)【発明の名称】 アルミニン酸塩系蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粉碎が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法を得る。

【解決手段】 アルミニン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が0.3 μm 以上で30 μm 以下の実質的に破碎面を有しない α -アルミナ粉末を用い、各原料を混合した後の焼成の際に、原料 α -アルミナ粉末をフランクスによる溶融を行わせずに焼成するもの。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しないα-アルミナ粉末を用い、

各原料を混合した後の焼成の際に、原料α-アルミナ粉末をフラックスによる溶融を行わせずに焼成することを特徴とするアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項2】 アルミニン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンとからなる付活剤が添加された化合物であり、

M_1 がバリウム、ストロンチウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、 a が0.5から4.5、 b が0から4、 c が0.5から2.0の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項3】 アルミニン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体にテルビウム及び/又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、

M_2 がマグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、

d が0.9から1.1、 e が0.9から1.1、 f が5.5であることを特徴とする請求項1記載のアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法。

【請求項4】 前記α-アルミナとして、アルミナ純度が99.9重量%以上のものを用いることを特徴とする請求項1記載のアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミニン酸塩系蛍光体の製造方法に關し、例えば紫外線で励起されて青色、青緑色あるいは緑色発光を示す3波長形蛍光ランプ等に使用されるアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法に關する。

【0002】

【従来の技術】 蛍光ランプは1938年に製造開始されて以来、発光輝度、発光効率、演色性、寿命などの特性向上がはかられてきた。近年、450nm(青)、540nm(緑)、610nm(赤)の各々の波長付近に強く蛍光を集中させることにより、演色性を改良した自然光に近い蛍光ランプ、所謂「3波長形蛍光ランプ」が広く使用されている。

【0003】 この3波長形蛍光ランプには、例えば、青色蛍光体としてはバリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、緑色蛍光体としてはセリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、また赤色蛍光体としては酸化イットリウム蛍光体が使用してきた。

【0004】 例えば、青色蛍光体又は緑色蛍光体のアルミニン酸塩系蛍光体の製造には、アルミナ粉末に、アルミニン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物粉末を混合し、更に、発光を生じさせるための付活剤として少量のユーロピウム、マンガンやテルビウムが一種以上添加混合された原料が用いられる。これら混合原料は1000°Cを越える高温にて焼成された後粉碎され、さらに分級、洗浄等の処理が行われ、ランプ用蛍光体として用いられる。

【0005】 蛍光体の特性は、蛍光体粒子の一次粒子径に影響を受け、発光効率は蛍光体粒子が大きいほどが高いことはよく知られているが、一方、実用蛍光体は発光特性に加え塗布性にも優れていることが必要であり、その点から通常4から10μmの一次粒子径の蛍光体が使用されている。

【0006】 さらに、蛍光体の発光特性は微量不純物に大きく影響を受けることはよく知られている。そのため、アルミニン酸塩系蛍光体の基体となるアルミネイトには、高純度に精製した高純度α-アルミナあるいは高純度γ-アルミナ等の高純度アルミナ粉末が主原料として用いられる。これら高純度アルミナ粉末は、一次粒子径が微細で通常1μm未満であり凝集が強いため、焼成後の蛍光体は堅い凝集粒子を形成する。

【0007】 一方、この堅い凝集粒子を粉碎により低減することもできるが、凝集粒子の残留や粉碎にともなう微粒子の生成により粉碎後の粒度分布は広いものとなる。そのためこれらの高純度アルミナ粉末を用いて合成された蛍光体は、サブミクロンから約100μmの広い粒度分布からなる粉末である。

【0008】 すなわち、アルミニン酸塩系蛍光体は、原料アルミナとして一次粒子径が1μm未満の微細な高純度アルミナ原料を用い、高温焼成によりサブミクロンから約100μmの蛍光体粒子に成長する。そのため、焼成後の蛍光体粒子は粒度分布が広くかつ強く凝集しており、粉碎する必要がある。加えて分級により微粒子および粗大粒子を除去することが必須である。その結果、粉碎による一次粒子の破壊や結晶性の不均一化を原因とする発光特性の低下、さらには蛍光体粒子としての歩留まりが低い等大きな問題があった。

【0009】 したがって、これまで粉碎が容易でかつ微粒子が少なく発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミニン酸塩系蛍光体は未だ得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 かかる事情のもとで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、アルミニン酸塩蛍光体の製造方法を見い出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明者らは、青色蛍光体、青緑色蛍光体あるいは緑色蛍光体として、3波長形蛍光ランプ等に適するアルミニン酸塩蛍光体の製造方法を見い出し、本発明

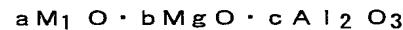
を完成するに至った。

【0011】本発明の目的は、一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しないα-アルミナ粉末を原料アルミナとして用いた、粉碎が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いことを特徴とするアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本請求項1に記載された発明に係るアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法では、アルミニン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しないα-アルミナ粉末を用い、各原料を混合した後の焼成の際に、原料α-アルミナ粉末をフラックスによる溶融を行わせずに焼成するものである。

【0013】本請求項2に記載された発明に係るアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミニン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、M₁がバリウム、ストロンチウム及びカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、aが0.5から4.5、bが0から4、cが0.5から20の範囲にあるものである。

【0014】本請求項3に記載された発明に係るアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のアルミニン酸塩系蛍光体が一般式



で示される複合酸化物基体にテルビウム及び/又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物であり、M₂がマグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、dが0.9から1.1、eが0.9から1.1、fが5.5であるものである。

【0015】本請求項4に記載された発明に係るアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法では、請求項1に記載のα-アルミナとして、アルミナ純度が99.9重量%以上のものを用いるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は粉碎が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりがよいアルミニン酸塩系蛍光体の製造方法に関するもので、原料のα-アルミナには一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しないα-アルミナ粉末を用いる。このα-アルミナ粉末には、例えば、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているα-アルミナを用いることが出来る。

【0017】これら0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しないα-アルミナ粉末は凝集粒子が

ほとんど無く、粒度分布がシャープである。驚くことにこのα-アルミナ粒子はアルミニン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物と反応し微粒子が少なく、かつ凝集が少ないアルミニン酸塩系蛍光体粒子になることを見い出した。

【0018】更に、本発明においては、フラックスを用いずに焼成することにより、α-アルミナ粉末の粒子径を維持したままアルミニン酸塩系蛍光体を得ることができる。即ち、電子顕微鏡による観察では、フラックスを用いずに焼成することにより、原料のα-アルミナ粉末の粒子が殆ど溶融せずに焼成され、原料α-アルミナの粒子径に由来した大きさのアルミニン酸塩系蛍光体が得られる。しかしながら、レーザー散乱法を測定原理とする平均粒子径の測定値は、原料α-アルミナ粉末の平均粒子径の値の約5倍～約1.2倍の値を示す。これは、得られた蛍光体同士の接着によるためである。この現象は、特に原料α-アルミナ粉末の平均粒子径が小さいものほど大きい。

【0019】即ち、フッ化アルミニニウムやホウ酸等のフラックス(融剤)を用いずに焼成して得られたアルミニン酸塩系蛍光体は、原料のα-アルミナ粉末の粒子径には殆ど変化がない蛍光体として焼成され、尚且、この蛍光体同士が弱い力で接着している状態で焼成される。このため、解碎又は粉碎はこの粒子径同士の接着をほぐす程度の力で容易にばらばらになり、解碎又は粉碎が容易でかつ微粒子が少ない。このため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミニン酸塩系蛍光体が容易に得られる。

【0020】ところで、原料α-アルミナ粉末の粒子径としては、30μmを越える場合はアルミニン酸塩を構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物粉末や付活剤との反応が困難となり、蛍光体の製造が困難となる。さらに、発光特性を高めるためにはα-アルミナのアルミナ純度が99.9重量%以上であることが好ましい。

【0021】本発明におけるアルミニン酸塩系蛍光体は、構成するマグネシウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、亜鉛あるいはセリウムの化合物粉末としては酸化物、あるいは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解し酸化物になり得るもののが使用出来る。例えば、特公平7-10975号、特願平2-40920号に示された青色、青緑色あるいは緑色発光を示すアルミニン酸塩系蛍光体を含む。

【0022】具体的に本発明では、アルミニン酸塩系蛍光体が、一般式aM₁O·bMgO·cAl₂O₃で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物の場合、aが0.5から4.5、bが0から4、cが0.5から20の範囲になるように混合される。

【0023】例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式a

(Ba, Sr)O · bMgO · cAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物 (BAT 蛍光体) の場合、a が 0.9 から 1.7、b が 1.5 から 2.1、c が 8 の範囲にあることが好ましい。

【0024】また例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式 a (Ba, Ca)O · cAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加された化合物 (BAI 蛍光体) の場合、a が 1.0 から 1.5、c が 6 の範囲にあることが好ましい。

【0025】更に例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式 a SrO · cAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にユーロピウムが付活剤として添加された化合物 (SAE 蛍光体) の場合、a が 3.9 から 4.1、c が 7 の範囲にあることが好ましい。

【0026】一方、本発明がアルミニン酸塩系蛍光体が一般式 d CeO_{1.5} · eM₂O · fAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加された化合物の場合、d が 0.9 から 1.1、e が 0.9 から 1.1、f が 5.5 の範囲にあることが好ましい。この化合物の具体的な態様としては、(Ce 0.65, Tb 0.35)O_{1.5} · MgO · 5.5Al₂O₃ (CAT 蛍光体) 及び CeO_{1.5} (Mg 0.34, Zn 0.40, Mn 0.26)O · 5.5Al₂O₃ (CMZ 蛍光体) があげられる。

【0027】発光を生じさせるための付活剤となるユーロピウム、マンガン、テルビウムの原料としては、酸化物、あるいは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解し酸化物になりうるもののが使用出来る。

【0028】添加量としては、例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式 a (Ba, Sr)O · bMgO · cAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加されたアルミニン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウムの添加量が 0.01a から 0.15a、マンガンの添加量が 0.15b 以下の範囲にあることが好ましい。

【0029】例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式 a (Ba, Ca)O · cAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にユーロピウム単独、又はユーロピウムとマンガンからなる付活剤が添加されたアルミニン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウムの添加量が 0.01a から 0.15a、マンガンの添加量が 0.20a 以下の範囲にあることが好ましい。

【0030】例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式 a SrO · cAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にユーロピウムが付活剤として添加されたアルミニン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウムの添加量が 0.02a から 0.06a の範囲にあることが好ましい。

【0031】例えば、アルミニン酸塩系蛍光体が一般式 d

CeO_{1.5} · eM₂O · fAl₂O₃ で示される複合酸化物基体にテルビウム及び／又はマンガンからなる付活剤が添加されたアルミニン酸塩系蛍光体の場合、テルビウムの添加量が 0.3d から 0.5d、マンガンの添加量が 0.15e 以下の範囲にあることが好ましい。

【0032】これら原料をボールミル、V型混合機等を用い混合した後、1100 から 1800°C にて数時間焼成する。さらに上記方法にて得られた生成物をボールミル、ビーズミル、ジェットミル等を用い解碎した後、必要に応じ洗浄分級する。

【0033】一次粒子径が 0.3 μm 以上で 30 μm 以下の実質的に破碎面を有しない α-アルミナ粉末を原料に用いて得られた本発明によるアルミニン酸塩系蛍光体は、粉碎が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いため 3 波長形蛍光ランプとして極めて有用である。また、フランクスを用いずに焼成することにより、解碎及び粉碎は粒子同士の接着をほぐす程度の力で容易にばらばらになるので、粉碎が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミニン酸塩系蛍光体が容易に得られる。

【0034】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明における各種の測定は次のようにして行った。

【0035】1. α-アルミナ粉末の特性評価

(1) α-アルミナ粉末の一次粒子径は、α-アルミナ粉末の SEM (走査型電子顕微鏡、日本電子株式会社製: T-300) 写真から 80 ないし 100 個の粒子を選び出して画像解析を行い、円相当径の平均値を求めた。円相当径とは、面積が等しい真円の直径に換算した値である。

(2) α-アルミナ粉末の平均粒子径 (D50) 及び粒度分布 (D90/D10) は、レーザー散乱法を測定原理とするマスター サイザー (マルバーン社製) を用いて測定した。

(3) α-アルミナ粉末の比表面積は BET 法を測定原理とした。

(4) α-アルミナ粉末の純度分析は発光分析装置 (島津製作所製 CQM-75) を用いて行った。

(5) α-アルミナ粉末の粒子形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製: T-220A) を用いて撮影した。

【0036】2. アルミニン酸塩系蛍光体の特性評価

(1) アルミニン酸塩系蛍光体の平均粒子径 (D50) 及び粒度分布 (D90/D10) は、レーザー散乱法を測定原理とする SK レーザー ミクロソルバー (セイシン企業製) を用いて測定した。

(2) アルミニン酸塩系蛍光体の粒子形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製: T-220A) を用いて撮

影した。

(3) アルミニン酸塩系蛍光体の発光強度は蛍光分光光度計(オプトリサーチ社製)を用いて測定した。

【0037】本実施例で用いた一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しない α -アルミニナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミニナの商品名で販売されている次の表1及び表2に示す特性を持ったロットのアルミニナ粉末を用いた。

α -アルミニナ名	一次粒子径 (μm)	平均粒子径 D50 (μm)	粒度分布 D90/D10
AA-07	0.64	0.66	2.5
AA-2	1.7	1.8	2.1
AA-3	2.8	2.7	2.1
AA-5	4.9	4.7	2.0
AA-8	7.5	7.0	1.8
AA-10	9.8	9.2	1.6
AA-18	16	15	1.6
RA-40	0.46	2.7	7.0

【0039】

【表2】

α -アルミニナ名	BET (m ² /g)	純度(重量%)	備考
AA-07	2.4	>99.99	図1
AA-2	1.0	>99.99	図2
AA-3	0.7	>99.99	図3
AA-5	0.4	>99.99	図4
AA-8	0.4	>99.99	図5
AA-10	0.4	>99.9	図6
AA-18	0.4	>99.9	図7
RA-40	3.6	>99.99	図8

【0040】実施例1(BAT蛍光体の製造、ブラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式(Ba_{0.9}, Eu_{0.1})O·MgO·5Al₂O₃で示されるBAT蛍光体を製造した。

炭酸バリウム(BaCO₃)

酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)

塩基性炭酸マグネシウム三水和物(3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O)

α -アルミニナ(α -Al₂O₃)

【0041】尚、 α -アルミニナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミニナの商品名で販売されているAA-2(平均粒子径1.8μm, 粒度分布2.1)、AA-3(平均粒子径2.7μm, 粒度分布2.1)、AA-5(平均粒子径4.7μm, 粒度分布2.

0)、AA-8(平均粒子径7.0μm, 粒度分布1.8)、AA-10(平均粒子径9.2μm, 粒度分布1.6)、AA-18(平均粒子径15μm, 粒度分布1.6)を用い、比較としてはRA-40(平均粒子径2.7μm, 粒度分布7.0)を用いた。

【0042】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500°Cでブラックス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た(焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミルにて30分間解碎して蛍光体を得た(破碎後)。尚、比較例(RA-40使用)では、ブラックスとしてフッ化アルミニウムを添加(α -アルミニナのアルミニウム原子の3%モルを置換)して、還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成した。得られた酸化物を粉碎した後、更に還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成し蛍光体を得た(焼き上り)。更に、得られ

た蛍光体をビーズミルにて60分間粉碎して蛍光体を得た。

【0043】

【表3】

サンプル名	α-アルミナ 原料	焼き上り			解碎後		
		平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]	平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]
BAT-REF	RA-40	13.2	450	118.5	8.5	450	115.7
BAT-1	AA-2	8.9	449	102.4	4.7	449	180.7
BAT-2	AA-3	8.6	449	110.0	5.6	449	106.9
BAT-3	AA-5	10.4	450	118.7	6.7	451	115.3
BAT-4	AA-8	13.1	450	116.8	10.5	450	116.9
BAT-5	AA-10	13.0	450	116.4	12.1	450	117.8
BAT-6	AA-18	24.1	450	116.5	20.5	450	116.6

【0044】得られた各々の蛍光体における焼き上り及び解碎後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表3に示す。また、得られた各々の蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真を図9～図14に示す。また、図15に比較例の蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真を示す。

【0045】表3に示す通り、原料α-アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しない原料のα-アルミナ粉末に由來した粒子径の相違する蛍光体が得られた。

【0046】個々の蛍光体に付いて検証すると、図2～図7に示した原料α-アルミナと図9～図14に示した蛍光体との粒子形状を比較すると原料α-アルミナ粉末の粒子径が殆ど溶融せずに焼成され、原料α-アルミナの粒子径に由來した大きさのアルミニン酸塩系蛍光体が得られたことが判る。

【0047】しかしながら、平均粒子径の測定値は、原料α-アルミナ粉末の粒子径の値の約1.4倍～約1.3倍の値を示した。これは、得られた蛍光体同士の接着によるためである。即ち、本実施例のBAT-1～BAT-5蛍光体は、原料のα-アルミナ粉末の粒子径には殆ど変化がない蛍光体として焼成され、尚且、この蛍光体同士が弱い力で接着している状態で焼成されている。このため、解碎はこの粒子径同士の接着をほぐす程度の力で容易にばらばらになり、解碎が容易でかつ微粒子が少ない。このため残光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミニン酸塩系蛍光体が容易に得られる。

【0048】実施例2(BAL蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式(1.29(Ba0.8, Ca0.1, Eu0.1)O·5.5Al2O3)で示されるBAL蛍光体を製造した。

炭酸バリウム(BaCO3)

炭酸カルシウム(CaCO3)

酸化ユーロピウム(Eu2O3)

α-アルミナ(α-Al2O3)

【0049】尚、α-アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているAA-3(平均粒子径2.7μm, 粒度分布2.1)、AA-5(平均粒子径4.7μm, 粒度分布2.0)、AA-8(平均粒子径7.0μm, 粒度分布2.1)を用い、比較としてはRA-40(平均粒子径2.7μm, 粒度分布7.0)を用いた。

【0050】製造は前記原料をポールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500℃でフラックス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た(焼き上り)。尚、比較例(RA-40使用)では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加(α-アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換)し、還元性雰囲気中1300℃で3時間焼成した。得られた酸化物を粉碎した後、さらにこの粉末を再度、還元性雰囲気中1300℃で3時間焼成し蛍光体を得た(焼き上り)。

【0051】

【表4】

サンプル名	α-アルミナ 原料	焼き上り		
		平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]
BAL-REF	RA-40	23.1	442	91.5
BAL-1	AA-3	9.6	443	78.4
BAL-2	AA-5	12.1	442	85.4
BAL-3	AA-8	15.4	442	80.7

【0052】得られた各々の蛍光体における焼き上り後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表4に示す。表4に示す通り、原料α-アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破碎面を有しない原料のα-アルミナ粉末に由來した粒子径の相違する蛍光体が得られた。

【0053】実施例3(SAE蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式 (4 (Sr 0.96, Eu 0.04) O₇Al₂O₃) で示されるSAE蛍光体を製造した。

炭酸ストロンチウム (SrCO₃)

酸化ユーロピウム (Eu₂O₃)

α -アルミナ (α -Al₂O₃)

【0054】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているAA-3 (平均粒子径2.7 μm, 粒度分布2.1)、AA-5 (平均粒子径4.7 μm, 粒度分布2.0)、AA-8 (平均粒子径7.0 μm, 粒度分布2.1) を用い、比較としてはRA-40 (平均粒子径2.7 μm, 粒度分布7.0) を用いた。

【0055】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500°Cでフラックス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た (焼き上り)。尚、比較例 (RA-40使用) では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加 (α -アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換) し、加えてホウ酸を0.20モル添加し、還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成した。得られた酸化物を粉碎した後、さらに還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成し蛍光体を得た (焼き上り)。

【0056】

【表5】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り		
		平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]
SAE-REF	RA-40	13.0	491	101.2
SAE-1	AA-3	10.6	491	100.5
SAE-2	AA-5	13.4	492	98.2
SAE-3	AA-8	17.7	492	101.8

【0057】得られた各々の蛍光体における焼き上り後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表5に示す。表5に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフラックスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3 μm以上で30 μm以下の実質

的に破碎面を有しない原料の α -アルミナ粉末の粒子径に由来した粒子径の蛍光体が得られた。

【0058】実施例4 (CAT蛍光体の製造、フラックス無添加)

次の原料を用いて、化学式 ((Ce 0.65, Tb 0.35) O_{1.5} · MgO · 5.5Al₂O₃) で示されるCAT蛍光体を製造した。

酸化セリウム (CeO₂)

酸化テルビウム (Tb₄O₇)

塩基性炭酸マグネシウム三水和物 (3MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 3H₂O)

α -アルミナ (α -Al₂O₃)

【0059】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているAA-07 (平均粒子径0.66 μm, 粒度分布2.5)、AA-2 (平均粒子径1.8 μm, 粒度分布2.1)、AA-3 (平均粒子径2.7 μm, 粒度分布2.1)、AA-5 (平均粒子径4.7 μm, 粒度分布2.0)、AA-8 (平均粒子径7.0 μm, 粒度分布2.1)、AA-10 (平均粒子径9.2 μm, 粒度分布1.6)、AA-18 (平均粒子径15 μm, 粒度分布2.1) を用い、比較としてはRA-40 (平均粒子径2.7 μm, 粒度分布7.0) を用いた。

【0060】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500°Cでフラックス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た (焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミル30分間解碎して蛍光体を得た (破碎後)。尚、比較例 (RA-40使用) では、フラックスとしてフッ化アルミニウムを添加 (α -アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換) し、加えてホウ酸を0.08モル添加し、還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成した。得られた酸化物を粉碎した後、さらに還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成し蛍光体を得た (焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミルにて30分間粉碎して蛍光体を得た。

【0061】

【表6】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り			解碎後		
		平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]	平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]
CAT-REF	RA-40	12.3	543	101.3	8.3	543	100.4
CAT-1	AA-07	11.8	543	99.3	4.7	543	97.5
CAT-3	AA-2	7.6	543	99.3	4.8	543	98.1
CAT-4	AA-3	9.9	543	102.8	6.0	543	101.5
CAT-5	AA-5	12.0	543	102.9	7.8	543	101.7
CAT-6	AA-8	16.0	543	103.0	10.6	543	100.4
CAT-7	AA-10	17.4	543	99.3	12.0	543	96.7
CAT-8	AA-18	23.3	543	98.4	17.6	543	97.7

【0062】得られた各々の蛍光体における焼き上り及

び解碎後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比

較した結果を表6に示す。表6に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフランクスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3 μm 以上で30 μm 以下の実質的に破碎面を有しない原料の α -アルミナ粉末に由來した粒子径の相違する蛍光体が得られた。

【0063】実施例5 (CMZ蛍光体の製造、フランクス無添加)

次の原料を用いて化学式 ($\text{CeO}_{1.5} \cdot (\text{Mg}_{0.34}, \text{Zn}_{0.40}, \text{Mn}_{0.26})_{0.5} \text{Al}_2\text{O}_3$) で示されるCMZ蛍光体を製造した。

酸化セリウム (CeO_2)

塩基性炭酸マグネシウム三水和物 ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

炭酸亜鉛 (ZnCO_3)

炭酸マンガン (MnCO_3)

α -アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

【0064】尚、 α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているAA-3 (平均粒子径2.7 μm , 粒度分布2.

1)、AA-5 (平均粒子径4.7 μm , 粒度分布2.0)、AA-8 (平均粒子径7.0 μm , 粒度分布2.1)を用い、比較としてはRA-40 (平均粒子径2.7 μm , 粒度分布7.0)を用いた。

【0065】製造は前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1500°Cでフランクス無しの状態で3時間焼成して蛍光体を得た (焼き上り)。更に、得られた蛍光体をビーズミルにて30分間解碎して蛍光体を得た (破碎後)。尚、比較例 (RA-40使用) では、フランクスとしてフッ化アルミニウムを添加 (α -アルミナのアルミニウム原子の3%モルを置換) し、還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成した。得られた酸化物を粉碎した後、さらに還元性雰囲気中1300°Cで3時間焼成し蛍光体を得た (焼き上り)。更に、得られた膏句お体をビーズミルにて60分間粉碎して蛍光体を得た。

【0066】

【表7】

サンプル名	α -アルミナ 原料	焼き上り			解碎後		
		平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]	平均粒子 径 D50 [μm]	発光ピ ーク [nm]	ピーク 強度 [%]
CMZ-REF	RA-40	22.8	517	101.2	9.8	517	99.3
CMZ-1	AA-3	10.8	517	97.1	6.5	517	95.2
CMZ-2	AA-5	10.9	517	98.6	7.7	517	96.8
CMZ-3	AA-8	13.9	518	96.7	10.1	517	94.1

【0067】得られた各々の蛍光体における焼き上り及び解碎後の平均粒子径、発光ピーク及びピーク強度を比較した結果を表7に示す。表7に示す通り、原料 α -アルミナ粉末をフランクスで溶融させないように焼成することにより、一次粒子径が0.3 μm 以上で30 μm 以下の実質的に破碎面を有しない原料の α -アルミナ粉末に由來した粒子径の相違する蛍光体が得られた。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、粉碎が容易でかつ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留まりが高いアルミニ酸塩系蛍光体を得ることが出来る。このアルミニ酸塩系蛍光体は3波長形蛍光ランプとして工業上極めて有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】原料 α -アルミナ (AA-07) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図2】原料 α -アルミナ (AA-2) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図3】原料 α -アルミナ (AA-3) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図4】原料 α -アルミナ (AA-5) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図5】原料 α -アルミナ (AA-8) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図6】原料 α -アルミナ (AA-10) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図7】原料 α -アルミナ (AA-18) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図8】原料 α -アルミナ (RA-40) の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は

拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図9】BAT-1蛍光体（AA-2使用）の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図10】BAT-2蛍光体（AA-3使用）の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図11】BAT-3蛍光体（AA-5使用）の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図12】BAT-4蛍光体（AA-8使用）の走査型

電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図13】BAT-5蛍光体（AA-10使用）の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

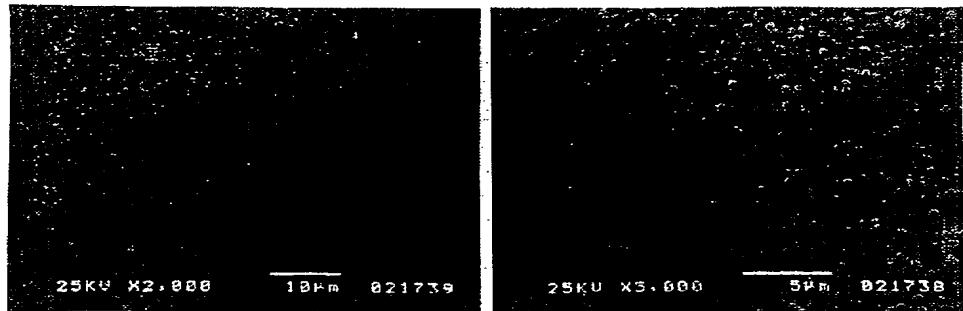
【図14】BAT-6蛍光体（AA-18使用）の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図15】比較例のBAT-REF蛍光体（RA-40使用）の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、a図は拡大率が2000倍のもの、b図は拡大率が5000倍のものである。

【図1】

図面代用写真

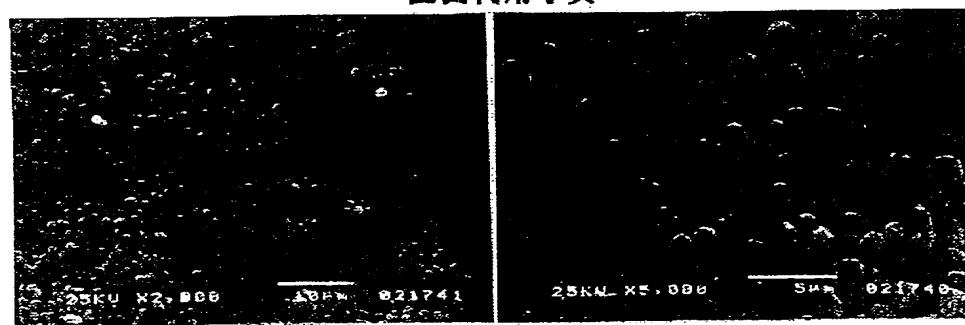
a b



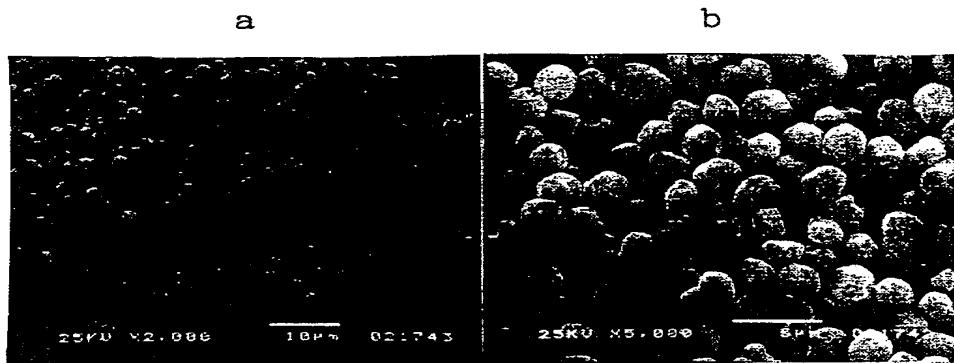
【図2】

図面代用写真

a b

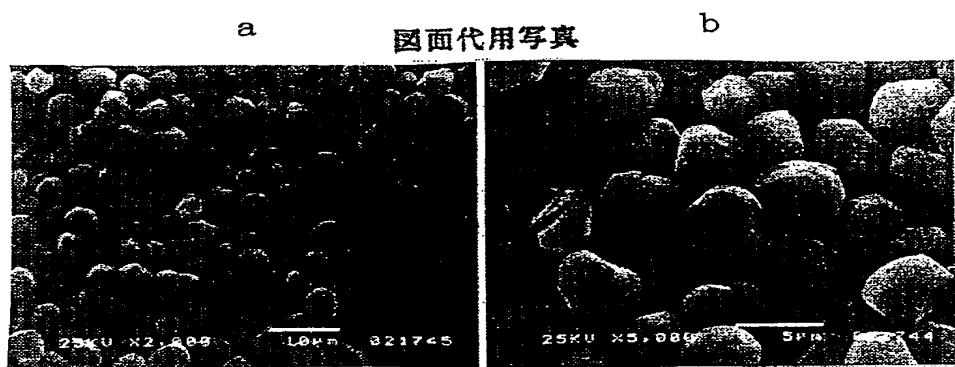


【図3】



図面代用写真

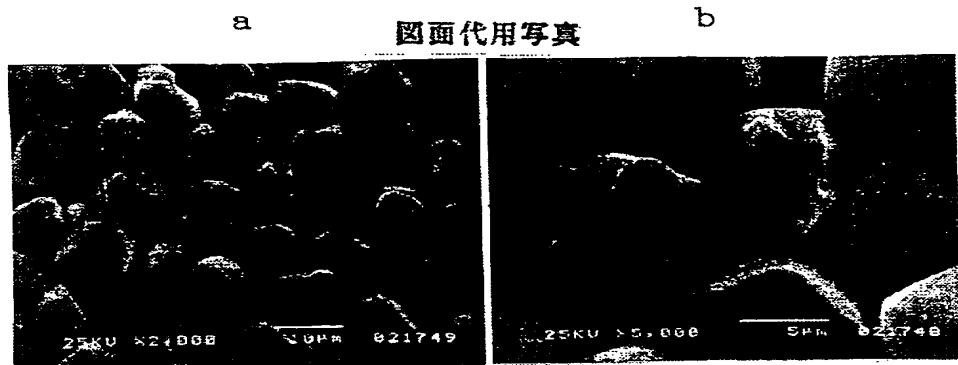
【図4】



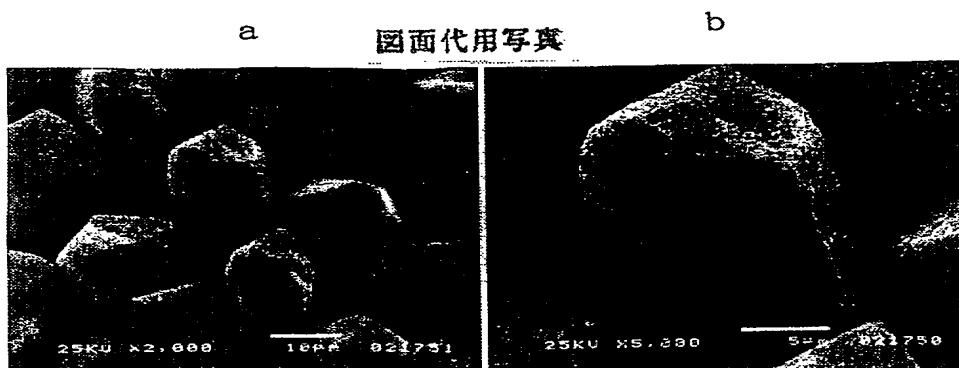
【図5】



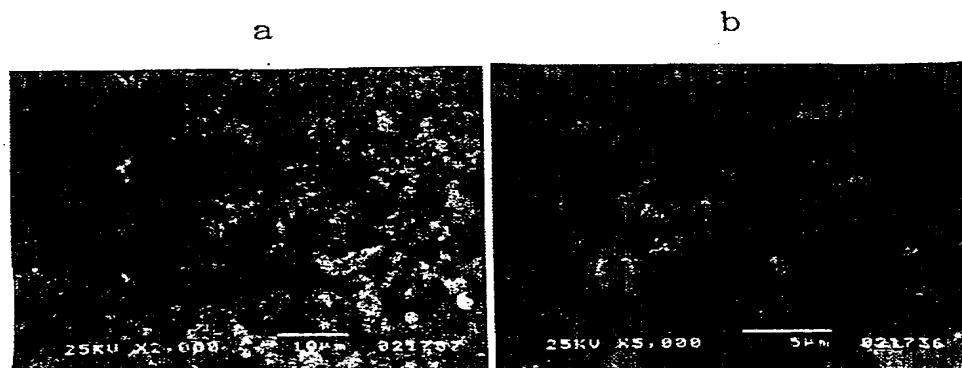
【図6】



【図7】

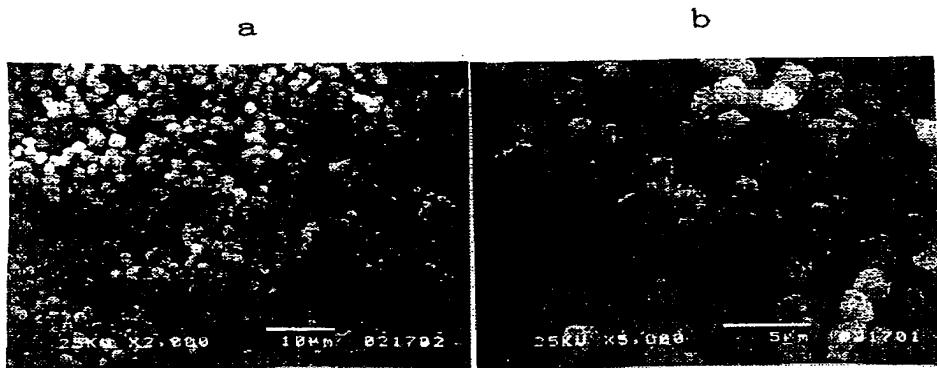


〔圖 8〕



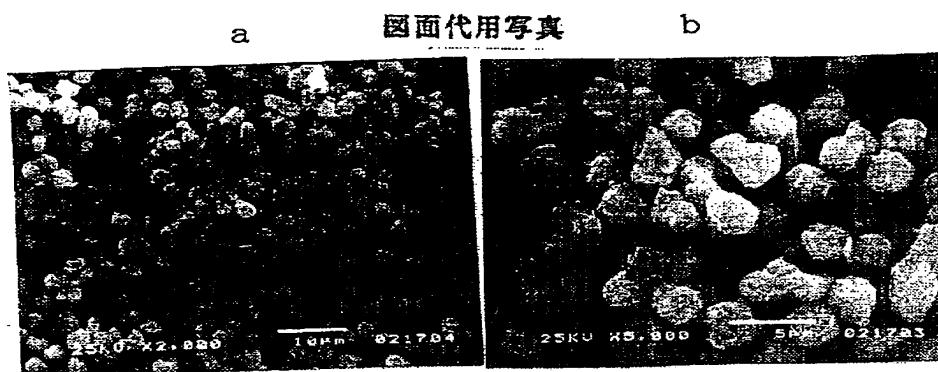
圖面代用寫真

【図9】

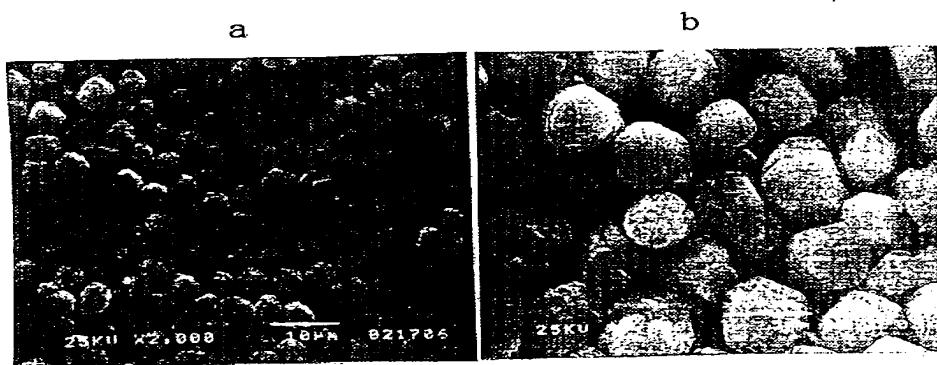


図面代用写真

【図10】

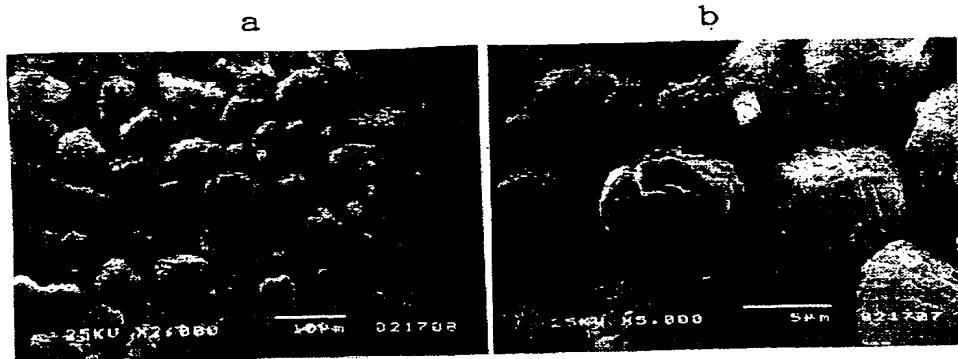


【図11】



図面代用写真

【図12】



図面代用写真

【図13】

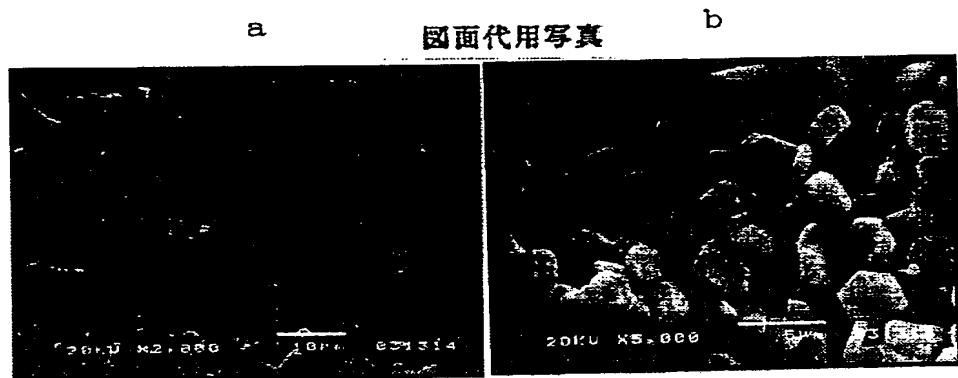


【図14】



図面代用写真

【図15】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.